

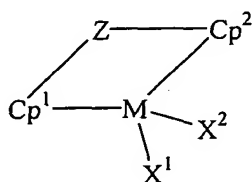
What is claimed is:

1. A noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer composition blending 0.001 to 5 parts by weight of a crystalline nucleating agent (B) based on 100 parts by weight of a noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer (A), wherein
  - (1) the noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer (A) contains 1 to 49 mol% of an ethylene component unit, 50 to 98 mol% of a propylene component unit and 1 to 49 mol% of an  $\alpha$ -olefin component unit having 4 to 20 carbon atoms (wherein the total content of components is 100 mol%), and
  - (2) the noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer (A) exhibits no substantial peak of heat of fusion measured by a differential scanning calorimeter (DSC); an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of 0.01 to 10 dl/g, measured in decalin at 135°C; and a molecular weight distribution of 4 or below, measured by GPC.
2. The noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer composition as claimed in claim 1, wherein the  $\alpha$ -olefin component having 4 to 20 carbon atoms is at least one olefin selected from the group consisting of 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene and 1-decene.
3. The noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer composition as claimed in claim 1, wherein the  $\alpha$ -olefin

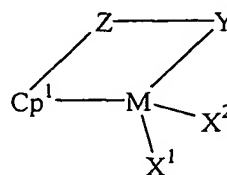
component having 4 to 20 carbon atoms is 1-butene.

4. The noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer composition as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer (A) is capable of preparing in the presence of a catalyst system comprising (1) a transition metal complex (a) represented by formula (I) or (II),

(I)



(II)



10

wherein, M is Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm or Ru; Cp<sup>1</sup> and Cp<sup>2</sup> are a cyclopentadienyl group, an indenyl group, a fluorenyl group or a derivative group thereof which binds M through a  $\pi$ -bond; X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand; Y is a ligand containing nitrogen, oxygen, phosphorus or sulfur; Z is C, O, B, S, Ge, Si or Sn or a group containing the same; and

15

(2) at least one compound selected from

a compound (b) capable of reacting with the

20 transition metal M in the component (a) to form an ionic complex,

an organoaluminum compound (c), and

an organoaluminum oxy-compound (d).

5. The noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer composition as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the crystalline nucleating agent (B) is at least one compound selected from the group consisting of aromatic phosphate, a benzylidene sorbitol compound, aromatic carboxylate, metallic rhodinate.

6. The noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer composition as claimed in claim 5, wherein the benzylidene sorbitol-nucleating agent is at least one compound selected from the group consisting of 1,3,2,4-dibenzylidene sorbitol, 1,3,2,4-di(p-methylbenzylidene)sorbitol, 1,3,2,4-di(p-ethylbenzylidene)sorbitol, 1,3-p-chlorobenzylidene-2,4-p-methylbenzylidene sorbitol and 1,3,2,4-di(p-chlorobenzylidene)sorbitol.

7. A thermoplastic resin composition comprising 1 to 60 parts by weight of the noncrystalline  $\alpha$ -olefin copolymer composition as claimed in any of claims 1 to 6 and 40 to 99 parts by weight of a thermoplastic resin.

8. The thermoplastic resin composition as claimed in claim 7, wherein the thermoplastic resin is a propylene or ethylene polymer having a melt flow rate of 0.1 to 200

(g/10 min), measured at a load of 2.16 kg in accordance with ASTM D-1238.

9. Packaging moldings comprising the
- 5 thermoplastic resin composition as claimed in claim 7 or
- 8.

[0094]

The thermoplastic resin composition of the present invention has transparency and flexibility, and is excellent in heat-sealing properties and impact resistance.

5 Examples of the following application can be used preferably:

(1) films: multi-layer oriented film, multi-layer unoriented film, laminated film, shrink film, stretched film, lapping film, protective film, retort film, porous  
10 film, barrier film, metallized film and agricultural film;

(2) sheets and sheet formings: wall paper, foamed sheet, wire coating material, blister package, tray, writing material, food container, plaything, cosmetic container, medical equipment, container for detergent, floor covering  
15 material, floor cushioning material, decorative laminated sheet and shoe sole;

[0095]

(3) blow molded article: bottle;

(4) extruded articles: tube, wire coating material, cable  
20 coating material, pipe and gasket material;

(5) fibers: fiber and stretched tape;

(6) nonwoven fabrics and nonwoven fabric articles: nonwoven fabric and filter;

(7) injection moldings: skin material for interior  
25 automotive trim, exterior automotive trim, commodities,

household appliances, cap, container and pallet;

(8) modifier: press-sensitive adhesive, additive for lubricant, hot-melt adhesive, parting agent for toner, pigment dispersant and modifier for asphalt; and

5 (9) others: sealant, vacuum formings and powdered slush.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-198892

(P2000-198892A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 23/14		C 0 8 L 23/14	
C 0 8 F 4/642		C 0 8 F 4/642	
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S
C 0 8 K 5/053		C 0 8 K 5/053	
5/09		5/09	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-295575

(22) 出願日 平成11年10月18日 (1999. 10. 18)

(31) 優先権主張番号 特願平10-304900

(32) 優先日 平成10年10月27日 (1998. 10. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 森 亮二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 森園 賢一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 金子 和義

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物およびその成形体を製造するために、改質用途に適した重合体組成物を提供すること。

【解決手段】 非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して、結晶核剤0.001~5重量部を配合した組成物であって、その非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体はエチレン1~49、プロピレン50~98、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン1~49 (モル%) とから構成されており、その極限粘度は0.01~1.0 (dl/g) であり、重量平均分子量と数平均分子量との比で表される分子量分布は4以下である。また、その非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体1~60重量部を、熱可塑性樹脂40~99重量部に配合した樹脂組成物であって、これから包装材等の成形体を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

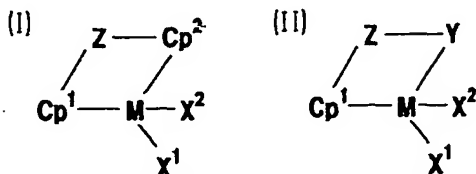
【請求項1】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(A) 100重量部に対して結晶核剤(B) 0.001~5重量部を配合した組成物であって、前記の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(A)が、(1)エチレン成分単位を1~49モル%、プロピレン成分単位を50~98モル%、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン成分単位を1~49モル%の割合で含有しており(ここで、この共重合体中の全成分単位量を100モル%とする)、(2)示差走査型熱量計(DSC)により測定したその融解ピークが実質的に観測されず、(3)135℃のデカリン中で測定したその極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10(dl/g)の範囲にあり、(4)GPCにより測定したその分子量分布が4以下であることを特徴とする非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項2】前記の炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン成分が、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンであることを特徴とする請求項1に記載の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項3】前記の炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン成分が、1-ブテンであることを特徴とする請求項1に記載の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項4】前記の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(A)が、(1)式(I)または(II)で表される遷移金属錯体(a)と、(2)前記(a)の遷移金属と反応してイオン性の錯体を形成できる化合物(b)、有機アルミニウム化合物(c)および有機アルミニウムオキシ化合物(d)のうちから選択される少なくとも1種以上の化合物とからなる触媒系の存在下に製造される共重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

## 【化1】



(ここで、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>はMと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、ZはC、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはそれらの原子を含有する基である。)

【請求項5】前記の結晶核剤(B)が、芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデン系ソルビトール化合物、芳香族

カルボン酸塩、ロジン酸金属塩からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項6】前記のベンジリデン系ソルビトール核剤が、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールからなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項5に記載の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項7】請求項1~6のいずれかに記載の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物1~60重量部と、熱可塑性樹脂40~99重量部とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】前記の熱可塑性樹脂が、ASTM D-1238に準拠し、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレートが0.1~200(g/10分)の範囲にあるプロピレン系あるいはエチレン系重合体である請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】請求項7または8に記載の熱可塑性樹脂組成物から形成されてなることを特徴とする包装材用成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物、およびそれと熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物、さらにその熱可塑性樹脂組成物から製造した包装材用成形体に関する。特に、その非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は熱可塑性樹脂の改質用途に適した組成物である。

## 【0002】

【発明の技術的背景】ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタールなどの熱可塑性樹脂は、優れた加工性、耐薬品性、電気的性質、機械的性質などを有していることから、射出成形品、中空成形品、フィルム、シートなどに加工され、各種用途に用いられている。しかしながら用途によっては、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性などが未だ十分とはいえないことがあった。

【0003】このような熱可塑性樹脂からなる成形体の透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性などを向上させる方法として、たとえば熱可塑性樹脂に低結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などを改質材としてブレンドする方法が知られている。しかしながら従来の改質材では、用途によっては透明性と柔軟性、耐衝撃性とのバランスがよくないことがあった。

## 【0004】



【発明の目的】そこで本発明は、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物およびその成形体を提供することを目的とし、またそのためのあらたな改質材用重合体組成物の提供を目的とする。

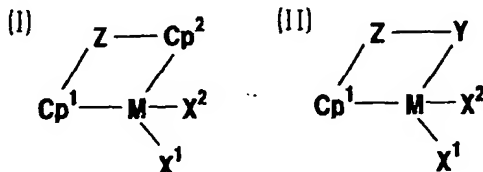
#### 【0005】

【発明の概要】すなわち、本発明は、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (A) 100重量部に対して結晶核剤 (B) 0.001~5重量部を配合した組成物であって、前記の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (A) が、  
(1) エチレン成分単位を1~49モル%、プロピレン成分単位を50~98モル%、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン成分単位を1~49モル%の割合で含有しており (ここで、この共重合体中の全成分単位量を100モル%とする)、(2) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定したその融解ピークが実質的に観測されず、  
(3) 135℃のデカリン中で測定したその極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10 (dl/g) の範囲にあり、  
(4) GPCにより測定したその分子量分布が4以下である非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物に関する。

#### 【0006】前記の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体

(A) は、(1) 式 (I) または (II) で表される遷移金属錯体 (a) と、(2) 前記 (a) の遷移金属と反応してイオン性の錯体を形成できる化合物 (b)、有機アルミニウム化合物 (c) および有機アルミニウムオキシ化合物 (d) のうちから選択される少なくとも1種以上の化合物とからなる触媒系の存在下に製造されうる共重合体であることが好ましい。

#### 【化2】



(ここで、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>はMと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、ZはC、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはそれらの原子を含有する基である。)

【0007】また、本発明は、その非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物1~60重量部と、熱可塑性樹脂40~99重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物に関し、さらにその熱可塑性樹脂組成物から製造した包装材用成形体に関する。その成形体は、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性等の物性にバランスよく優れている。

#### 【0008】

【発明の具体的説明】次に、本発明に係る非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物、その組成物を含む熱可塑性樹脂組成物、およびその組成物から製造した成形体について、具体的に説明する。ここで非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、(A) 非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体と、(B) 結晶核剤とから構成されている。

#### 【0009】<非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (A)>

非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (A) は、エチレン成分単位を1~49モル%、プロピレン成分単位を50~98モル%、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン成分単位を1~49モル%、好ましくはエチレン成分単位を1~40モル%、プロピレン成分単位を50~98モル%、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン成分単位 (A) を1~45モル%、特に好ましくはエチレン成分単位を1~35モル%、プロピレン成分単位を50~98モル%、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン成分単位 (A) を1~40モル%含んでいる。ここで、共重合体中の全成分単位量を100モル%とする。

【0010】このような量割合でエチレン成分、プロピレン成分、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン成分からなる非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、熱可塑性樹脂との相溶性が良好である。得られる熱可塑性樹脂組成物は、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃強度等の物性がバランスよく発揮される。

【0011】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が4~20、好ましくは4~12の範囲にある化合物であって、それは直鎖状であっても、分岐を有していてもよい。

【0012】そのような $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプタン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン等が例示される。これらの中でも、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンが好ましく、さらに1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンが好ましく、特に1-ブテンが好ましい。

【0013】これらの $\alpha$ -オレフィンは、重合に際して、前記した量割合の範囲内であれば、1種を用いても、2種以上を組み合わせ用いてもかまわない。例えば、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンの内から選択される1種の $\alpha$ -オレフィン(イ)と、同様に炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンの内から選択され、前記と異なる $\alpha$ -オレフィン(ロ)とを、(イ)/(ロ)=50~99モル%/1~50モル% ((イ)+(ロ)=100モル%) の量比で

用いることができる。

【0014】この非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体中には、本発明の目的を損なわない範囲で、前記の $\alpha$ -オレフィン成分単位以外に、2個以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合物（ポリエン）成分単位、あるいはアルコール、カルボン酸、アミン及びこれら誘導体等からなる成分単位等が含まれていてもよい。

【0015】この非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、示差走査型熱量計（DSC）によって測定したその融解ピークが実質的に観測されない。従って、これを用いて製造した非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物および熱可塑性樹脂組成物は、透明性、耐衝撃性に優れている。

【0016】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、135℃、デカリン中で測定したその極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01～1.0（dl/g）、好ましくは0.05～1.0（dl/g）の範囲にあることが望ましい。極限粘度 $[\eta]$ が、前記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れた非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体になる。

【0017】またGPCにより測定したその分子量分布は4.0以下、好ましくは1～4、より好ましくは1～3である。ここで、分子量分布は、重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）で表される値であって、分子量は標準ポリスチレンを使用して換算した値である。分子量分布がこの範囲内にあると、透明性、耐傷付性、耐衝撃性が良好になるため好ましい。

【0018】この非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査型熱量計（DSC）によって測定したガラス転移温度 $T_g$ が、通常40℃以下、好ましくは20℃以下、特に好ましくは0℃以下の範囲にあることが望ましい。ガラス転移温度 $T_g$ が前記範囲にあると、耐寒性、低温特性に優れている。

【0019】またこの非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、そのヨウ素価が、通常0～150、好ましくは0～100の範囲にあることが望ましい。この範囲内にあると、この共重合体を配合した熱可塑性樹脂組成物を部分的に、または全体的に架橋して利用する場合に、その架橋速度が速くなることから、得られる成形体の低温特性が改善される。

【0020】＜非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体（A）の製造＞前述した非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体

（A）は、①固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、②可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、③メタロセン系触媒等を用いて製造することができる。好適な一例を挙げると、エチレン、プロピレン、炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィン、必要に応じて、2個

以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合物（エチレン系不飽和化合物）などのモノマーを共存させ、次に説明するメタロセン系触媒の存在下に重合させて製造することができる。

【0021】メタロセン系触媒としては、次の成分から構成されている。

（1）：式（I）または式（I'）で表される遷移金属錯体（a）

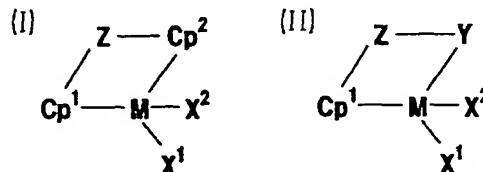
（2）：（a）中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成できる化合物（イオン化イオン性化合物とも言う。）（b）、有機アルミニウム化合物（c）、および有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノキサン）

（d）のうちから選択される少なくとも1種以上の化合物。

【0022】＜遷移金属錯体（a）＞まず本発明で用いられる遷移金属錯体（a）は、式（I）または式（I'）で表される化合物である。

【0023】

【化3】



ここで、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、好ましくはTi、Zr、Hfである。

【0024】 $\text{Cp}^1$ および $\text{Cp}^2$ はMと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0025】 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、互いに同一でも異なってもよく、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、スルホン酸含有基（ $-\text{SO}_3\text{Ra}$ 、但し、Raはアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である）、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0026】Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子である。Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。好ましくは炭素、酸素、ケイ素のいずれかであり、Zはアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよく、Zの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。ZとYとが結合して縮合

環を形成してもよい。

【0027】式(1)で示される遷移金属錯体化合物として、次の例を挙げることができる。(ジメチル(τ-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、((τ-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、(ジメチル(フェニルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(τ-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジメチル、(ジメチル(4-メチルフェニルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(τ-ブチルアミド)(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(テトラメチル(τ-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)ジシリレン)チタンジクロリド。

【0028】式(11)で示される遷移金属錯体化合物として、次の例を挙げることができる。シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、インプロピリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

【0029】rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0030】また、前記の化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を例示することもできる。前記のようなメタロセン化合物は、単独または2種以上組合せて用いることができる。

【0031】また前記のようなメタロセン化合物は、粒

子状担体に担持させて用いることもできる。粒子状担体としては、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、CaO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、BaO、ThOなどの無機担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、単独または2種以上組合せて用いることができる。

【0032】<イオン化イオン性化合物(b)>イオン化イオン性化合物は、遷移金属錯体(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、このようなイオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0033】ルイス酸としては、BR<sub>3</sub>(式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である)で示される化合物が挙げられる。たとえば、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが使用できる。

【0034】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえば、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが使用できる。

【0035】また、ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえば、ジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが使用できる。

【0036】ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが使用できる。

【0037】カルボラン化合物としては、4-カルボナボラン (14)、1,3-ジカルボナボラン (13)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0038】これらイオン化イオン性化合物は、単独でまたは2種以上組合せて用いることができる。イオン化イオン性化合物は、前記した粒子状担体に担持させて

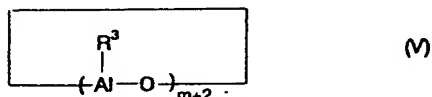
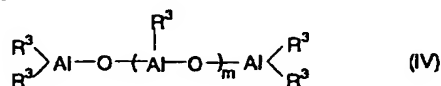


(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、炭素原子数が通常1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、互いに同一でも異なってもよく、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である。)

【0041】<有機アルミニウムオキシ化合物 (アルミノキサン) (d)>有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0042】従来公知のアルミノキサン (アルミノキサン) は、具体的には、次に示す一般式 (IV) または (V) で表される化合物である。

【化4】



【0043】式中、 $R^3$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。mは2以上の整数であり、好ましくは5~40の整数である。

【0044】ここで、アルミノキサンは式 (OA1 ( $R^4$ )) で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式 (OA1 ( $R^5$ )) で表されるアルキルオキシアルミニウム単位 (ここで、 $R^4$ および $R^5$ は $R^3$ と同様の炭化水素基であるが、 $R^4$ および $R^5$ は相異なる基を示す。) からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物を含有していてもよい。

【0045】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、前記したメタロセン触媒の存在下に、エチレン、プロピレン、炭素数が4~20の $\alpha$ -オレフィン、必要に応じて、2個以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合

物を用いることもできる。

【0039】<有機アルミニウム化合物 (c)>必要に応じて添加される有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば、一般式 (III) で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0040】

物などの存在下に通常液相で共重合させて得られる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、前記のモノマーを溶媒として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

【0046】メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常0.00005~1ミリモル、好ましくは0.0001~0.5ミリモルの量で用いられる。

【0047】有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子 (M) に対するアルミニウム原子 (Al) のモル比 (Al/M) で表して、1~10000、好ましくは10~5000となるような量比で用いられる。

【0048】イオン化イオン性化合物は、メタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比 (イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物) で表して、0.5~20、好ましくは1~10となるような量比で用いられる。

【0049】また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積1リットル当たり、通常約0~5ミリモル、好ましくは約0~2ミリモルとなるような濃度で用いられる。

【0050】共重合反応は、通常、温度が-20~150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは0~100℃の範囲で、圧力が0を超えて~80kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0を超えて~50kg/cm<sup>2</sup>の範囲の条件下で行なわれる。

【0051】また反応時間 (共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間) は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~1.5時間である。

【0052】エチレン、プロピレン、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン、必要に応じて、2個以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合物等の共重合用モノマーは、前述のような特定組成のエチレン/プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン/ポリエン系不飽和化合物共重合体 (非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体) が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお、共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。非晶性

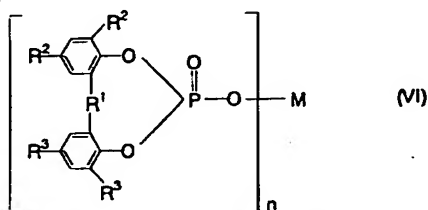
$\alpha$ -オレフィン系共重合体は、通常これを含む重合液として得られ、常法により処理され、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体が得られる。

【0053】＜結 晶 核 剤 (B)＞結晶核剤としては、従来より知られているリン系、ソルビトール系、カルボン酸系、ロジン系、その他の化合物が任意に使用できる。次にそれら結晶核剤について説明する。

(1) 芳香族リン酸エステル塩としては、次の一般式(VI)で表される化合物を挙げることができる。

【0054】

【化5】



【0055】(式中、R<sup>1</sup>は酸素、硫黄、もしくは炭素数1～10の2価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素もしくは炭素数1～10の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同種であっても異種であってもよく、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士、またR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して環を形成してもよく、Mは、1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

【0056】具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデンビス(4-*i*-プロピル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウムビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、

【0057】カルシウムビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウムビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウムビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウムビス[2,2'-チオビス(4-*tert*-オクチルフェニル) フォスフェート]、

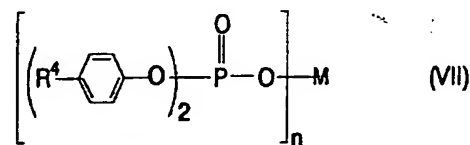
【0058】ナトリウム-2,2'-ブチリデンビス(4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*tert*-オクチルメチレンビス(4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフ

ェート、ナトリウム-2,2'-*tert*-オクチルメチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウムビス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウムビス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウムビス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、

【0059】ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウムビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデンビス(4-*m*-ブチル-6-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウムビス[2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウムビス[2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウムビス[2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウムトリス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウムトリス[2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート]、およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。

【0060】(2) 次の一般式(VII)で表される芳香族リン酸エステル塩を使用することもできる。

【化6】



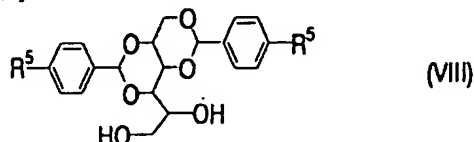
(式中、R<sup>4</sup>は水素もしくは炭素数1～10の炭化水素基であり、Mは、1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

【0061】具体的には、ナトリウムビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウムビス(4-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウムビス(4-エチルフェニル) フォスフェート、ナトリウムビス(4-*i*-プロピルフェニル) フォスフェート、ナトリウムビス(4-*tert*-オクチルフェニル) フォスフェート、カリウムビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウムビス(4-*tert*-ブチルフェニル) フ

オスフェート、マグネシウムビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウムビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、アルミニウムビス(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、およびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。

【0062】(3) 次の一般式(VIII)で表されるベンジリデン系ソルビトールも使用できる。

【化7】



(式中、R<sup>5</sup>は水素もしくは炭素数1～10の炭化水素基である。)

【0063】具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、

【0064】1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*i*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*s*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*t*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エトキシベンジリデン)ソルビトール、

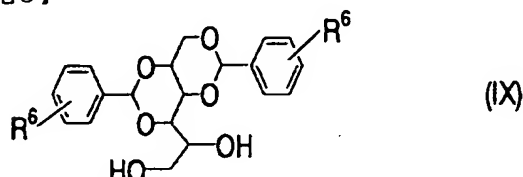
【0065】1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン)ソルビトール、およびこれらの2個以上の混合物を例示できる。

【0066】特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジ

リデン)ソルビトール、およびそれらの2種以上の混合物が好ましい。これらの中でもさらに、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトールが好ましい。

【0067】前記のようなベンジリデンソルビトールの中では、次式(IX)で表される化合物を好ましい例として挙げるることができる。

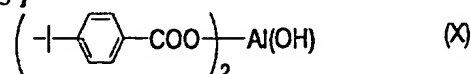
【化8】



(式中、R<sup>6</sup>は、メチル基またはエチル基を示し、互いに同一でも異なってもよい。)

【0068】(4) 芳香族カルボン酸化合物としては、次式(X)で表されるアルミニウムヒドロキシジ-*p*-*t*-ブチルペンゾエートなどを挙げるることができる。

【化9】



【0069】また、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、*p*-*t*-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェナカルボン酸ナトリウム、ピロレーカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0070】(5) ロジン系の結晶核剤としては、たとえば、ロジン酸と金属化合物との反応生成物であるロジン酸の金属塩が挙げられる。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物などを例示することができる。

【0071】なお、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、たとえば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げるることができる。

【0072】これらの中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンの精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少なくとも一種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸などから選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

【0073】前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩す

る化合物が挙げられる。具体的には、前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

【0074】(6) 高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ3-メチルー1-ペンテン、ポリ3-メチルー1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが挙げられる。

【0075】(7) 無機化合物としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが挙げられる。

【0076】(8) さらに、結晶核剤として、ブロム化ビフェニルエーテル、環状トリエチレングリコールテレフタレートなども使用できる。

【0077】＜非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物＞本発明に係る非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、(A) 非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して(B) 結晶核剤0.001～5重量部、好ましくは0.01～2重量部が配合され、形成されている。

【0078】さらに、この組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が、あるいは他の合成樹脂やゴム等が必要に応じて配合されていてもよい。

【0079】本発明の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、前記の成分を一定の割合で混合して得ることができる。混合に際して、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等を用いて混合する方法、あるいはその後一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンバリミキサー等を用いて熔融混練する方法等を採用することができる。

【0080】このような非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、それ自身で各種の成形体へと利用することができるが、好ましくは種々の熱可塑性樹脂へと配合し、熱可塑性樹脂の改質材として利用することである。熱可塑性樹脂へ配合することによって、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性などのバランスが改善された熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0081】＜熱可塑性樹脂組成物＞本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、(1) 前記の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物1～60重量部、好ましくは10～6

0重量部と、(2) 熱可塑性樹脂40～99重量部、好ましくは40～90重量部とから形成されている。

【0082】熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタールなどの結晶性熱可塑性樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイドなどの非結晶性熱可塑性樹脂等が用いられる。

【0083】さらにこれらの熱可塑性樹脂は、柔軟性のある樹脂から硬質の樹脂まで幅広く使用できる。例えば、引張試験によって測定される引張弾性率が600以上、好ましくは600～3500、より好ましくは800～3200MPaであるものが好適に使用できる。

【0084】ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリメチルペンテン、ポリメチルブテンなどのオレフィン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体などのオレフィン共重合体などを挙げることができ、それらの中でもポリ-エチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテンが好ましい。

【0085】ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどを挙げることができ、それらの中でもポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0086】ポリアミドとしては、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができ、ナイロン-6が特に好ましい。

【0087】ポリアセタールとしては、ポリホルムアルデヒド(ポリオキシメチレン)、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができ、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0088】ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であっても、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。ABS樹脂としては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20～35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20～30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40～60モル%の量で含有するものが好ましく用いられる。

【0089】ポリカーボネートとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどから得られるものを挙げることができ、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから得られる



ポリカーボネートが特に好ましい。ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)を用いることが好ましい。

【0090】これらの熱可塑性樹脂のなかでは、ポリオレフィンが好ましく、プロピレン系またはエチレン系の単独重合体や共重合体がより好ましい。特にASTM D-1238に準拠し、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレートが、0.1~200(g/10分)であるプロピレン系またはエチレン系重合体が望ましい。

【0091】前記のような熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに前記の熱可塑性樹脂と共にそれ以外の熱可塑性樹脂を併用して使用してもよい。さらに、本発明の目的を損なわない範囲で、前記非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物に配合してもよい添加剤を必要に応じて配合することができる。

【0092】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、公知の任意の方法を採用して製造することができ、たとえば、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(A)、結晶核剤

(B)、および熱可塑性樹脂、また所望により添加される他成分を、一軸または二軸の押出機、ニーダー、パンバリミキサー等を用いて熔融混練することにより得られる。本発明では、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体と結晶核剤とから非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物をまず調製し、次にそれと熱可塑性樹脂とをブレンドして熱可塑性樹脂組成物を調製することが好ましい。

【0093】＜成形体＞本発明においては、前記した熱可塑性樹脂組成物から各種の成形体を製造することができる。特に、包装材分野で使われるシート、フィルム、ボトル、チューブ、パイプ、フィラメントなどが適しており、それ等は、押出成形、ブロー成形、射出成形、真空成形等によって容易に製造することができる。それら成形体は、未延伸状態で使用されても、一軸ないし二軸延伸して使用されてもよい。成形体は、透明性および機械的強度に優れ、また高いヒートシール強度を有していることから、特にフィルムやシートに適している。

【0094】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、透明で柔軟性を有し、ヒートシール性や耐衝撃性にも優れていることから、例えば次の用途に好適に利用することができる。

(1) フィルム：多層延伸フィルム、多層未延伸フィルム、ラミネートフィルム、シュリンクフィルム、ストレッチフィルム、ラップフィルム、プロテクトフィルム、レトルトフィルム、多孔性フィルム、バリアーフィルム、金属蒸着フィルム、農業用フィルム

(2) シートおよびシート成形品：壁紙、発泡シート、電線被覆材、プリスター包装材、トレイ、文具用品、食品容器、玩具、化粧品容器、医療用器具、洗剤容器、床

材、クッションフロア材、化粧シート、靴底

【0095】(3) ブロー成形品：ボトル

(4) 押出成形品：チューブ、電線被覆材、ケーブル被覆材、パイプ、ガasket材

(5) ファイバー：繊維、フラットヤーン

(6) 不織布および不織布製品：不織布、フィルター

(7) 射出成形品：自動車内装表皮材、自動車外装材、日用雑貨品、家電製品、キャップ、コンテナ、パレット

(8) 改質材：粘接着剤、潤滑油添加剤、ホットメルト接着剤、トナー離型剤、顔料分散剤、アスファルト改質材

(9) その他：シーラント、真空成形体、パウダースラッシュ体

【0096】

【発明の効果】本発明に係る非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、それ自身で透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性に優れた組成物であり、フィルム等の用途に使用することができる。また、各種熱可塑性樹脂の改質剤としても利用することができ、熱可塑性樹脂と混合した組成物からは、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性のバランスに優れた成形体、特に包装材用途に好適な成形体が得られる。

【0097】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に限定されるものではない。まず、物性試験方法を次に説明する。

【0098】1. 引張弾性率 (MPa)

JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベルを用い、スパン間30mm、引っ張り速度30(mm/min)で、23℃にて測定した。

【0099】2. ヒートシール強度 (g/15mm幅)

キャストフィルム成形機を用いて、シリンダー温度230℃、チルロール温度20℃、スクリー回転数80rpmの条件下で、幅250mm、厚さ50 $\mu$ mの試験フィルムを作成した。次に、このフィルムを用いて、ヒートシール温度120℃、ヒートシール圧力2(kg/cm<sup>2</sup>)、ヒートシール時間1(sec)の条件でヒートシールし、引張速度300(mm/min)の条件で剥離させて、ヒートシール強度を測定した。

【0100】3. フィルム衝撃強度 (J/m)

キャストフィルム成形機を用いて、シリンダー温度230℃、チルロール温度20℃、スクリー回転数80rpmの条件下で、幅250mm、厚さ50 $\mu$ mの試験フィルムを作成した。次いでASTM D-3420に準拠して、0℃でフィルム衝撃強度を測定した。

【0101】4. ヘイズ (%)

キャストフィルム成形機を用いて、シリンダー温度230℃、チルロール温度20℃、スクリー回転数80rpm



mmの条件下で、幅250mm、厚さ50 $\mu$ mの試験フィルムを作成した。日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」を使用し、ASTM D-1003に準拠し、このフィルムのヘイズを測定した。

#### 5. JIS A硬度

JIS K7215に準拠した。

#### 【0102】6. 融点(Tm)およびガラス転移温度(Tg) (°C)

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を融点Tmとする。なお、ベースラインが湾曲する時には、初期ベースラインと湾曲線との交点をガラス転移点Tgとする。測定は、試料をアルミパンに詰め、100°C/分で200°Cまで昇温し、200°Cで5分間保持したのち、10°C/分で-150°Cまで降温し、ついで10°C/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

#### 【0103】7. 極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)

135°C、デカリン中で測定した。

#### 8. 分子量分布(Mw/Mn)

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて、重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)をオルトジクロロベンゼン溶媒を用い、140°Cの条件下で測定した。そのMwおよびMnの値から、Mw/Mn値を計算して求めた。

#### 【0104】(合成例1)

(非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-1)の合成)減圧乾燥および窒素置換してある

1.5リットル容量のオートクレーブに、常温でヘプタンを675ml加え、続いてトリイソブチルアルミニウムの1.0ミリモル/mlトルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が0.3ミリモルになるように0.3ml加え、攪拌下にプロピレンを28.5リットル(25°C、1気圧)、1-ブテンを10リットル(25°C、1気圧)挿入し、昇温を開始し60°Cに到達させた。

【0105】その後、系内をエチレンで5.9kg/cm<sup>2</sup>Gになるように加圧し、公知の方法で合成した(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン)ジクロライドチタンのトルエン溶液(0.0001mM/ml)を5.6ml、(トリフェニルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート)のトルエン溶液(0.001mM/ml)を2.0ml加え、エチレンとプロピレンと1-ブテンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対して(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シラン)ジクロライドチタンが0.00075(ミリモル/リットル)、トリフェニルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートが0.0027(ミリモル/リットル)であった。

【0106】重合中、エチレンを連続的に供給すること

により、内圧を5.9kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。重合を開始して15分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。

【0107】この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130°C、350mmHgで12時間乾燥した。

【0108】以上のようにして得られたエチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-1)の収量は110gであった。135°C、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.3(dl/g)であり、ガラス転移温度T<sub>g</sub>は-29°Cであり、エチレン含量は30モル%であり、1-ブテン含量は11モル%であり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は2.9であった。また、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

#### 【0109】(合成例2)

(非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-2)の合成)合成例1において、1-ブテン量を13リットル(25°C、1気圧)、エチレンの圧力を5.5kg/cm<sup>2</sup>に変えた以外は、合成例1と同様な操作を行った。

【0110】得られたエチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-2)の収量は、103gであった。135°C、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、1.1(dl/g)であり、ガラス転移温度T<sub>g</sub>は-19°Cであり、エチレン含量は22モル%であり、1-ブテン含量は19モル%であり、GPCによる分子量分布は2.8であった。また、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

【0111】(実施例1)合成例1で得られた非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-1)100重量部と、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール1重量部とを混合し、熔融混練により非晶性エチレン・プロピレン・ブテン共重合体組成物(C-1)のペレットを得た。

【0112】前記ペレットを用い、熱板温度190°C、余熱6分、加圧(100kg/cm<sup>2</sup>)2分の条件でシート成形したのち、熱板温度20°Cのプレス成形機に移して加圧(100kg/cm<sup>2</sup>)冷却することによって、1mm厚のシートを作製した。得られたシートの物性を表1に示す。

【0113】(実施例2)実施例1において、非晶性エ

チレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-1)の代わりに非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体組成物(C-2)を得た。得られたシートの物性を表1に示す。

【0114】(比較例1)合成例1で得られた非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-1)の1mm厚のシートを作製した。シート物性を表1に示す。

【0115】(比較例2)合成例2で得られた非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-2)の1mm厚のシートを作製した。シート物性を表1に示す。

【0116】(実施例3)(株)グランドポリマー製プロピレン系ランダム共重合体(商品名;グランドポリプロ F327BV)(PP)70重量部と、実施例1で得られた非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体組成物(C-1)30重量部とを混合し、熔融混練により熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0117】この組成物の引張弾性率は140MPaであり、ヒートシール強度はシール温度120℃で240(g/15mm幅)であり、フィルム衝撃強度は60K

J/mで、ヘイズは1.1%であった。

【0118】(実施例4)実施例3において、実施例1で得られた非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体組成物(C-1)から実施例2で得られた非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体組成物(C-2)に変えた以外は、実施例3と同様にして熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0119】この組成物の引張弾性率は155MPaであり、ヒートシール強度はシール温度120℃で200(g/15mm幅)であり、フィルム衝撃強度は45KJ/mで、ヘイズは1.3%であった。

【0120】(比較例3)(株)グランドポリマー製プロピレン系ランダム共重合体(商品名;グランドポリプロ F327BV)(PP)70重量部と、合成例1で得られた非晶性エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体(A-1)30重量部とを混合し、熔融混練により熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0121】この組成物の引張り弾性率は135MPaであり、ヒートシール強度はシール温度120℃で240(g/15mm幅)であり、フィルム衝撃強度は50KJ/mで、ヘイズは1.7%であった。

【0122】

【表1】

	組 成			物 性				
	非晶性 共重合体	結晶核剤	熱可塑性 樹脂	引張弾性率 (MPa)	JIS A硬度	ヒートシー ル強度 (g/15mm幅)	衝撃強度 (KJ/m)	ヘイズ (%)
実施例 1	A-1	あり		1.2	10.2			
実施例 2	A-2	あり		1.4	15.2			
比較例 1	A-1	なし		1.0	9.4			
比較例 2	A-2	なし		1.3	13.6			
実施例 3	A-1	あり	PP	140		240	60	1.1
実施例 4	A-2	あり	PP	155		200	45	1.3
比較例 3	A-1	なし	PP	135		240	50	1.7

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08K 5/098  
5/521

C08L 101/16

// C08F 210/06

(C08L 101/16  
23:14)

(C08F 210/06  
210:02

識別記号

F I

C08K 5/098  
5/521

C08F 210/06

C08L 101/00

テマート(参考)

・短

特開 2000-198892

210:08

210:14)

